

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年10月11日
Date of Application:

出願番号 特願2002-298974
Application Number:

[ST. 10/C] : [JP2002-298974]

出願人 日立マクセル株式会社
Applicant(s):

2003年9月12日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫

【書類名】 特許願
【整理番号】 3302-368
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G02B 6/25
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
【氏名】 大門 英夫
【特許出願人】
【識別番号】 000005810
【氏名又は名称】 日立マクセル株式会社
【代表者】 赤井 紀男
【代理人】
【識別番号】 100080193
【弁理士】
【氏名又は名称】 杉浦 康昭
【電話番号】 0297-20-5127
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 041911
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9400011
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半田付対応石英製部品及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 多数のオーバーハング状の凹部を設けた石英基材の表面にNiP下地膜を設け、さらにその上にAu又はAuSn膜を設けたことを特徴とする半田付対応石英製部品。

【請求項 2】 前記オーバーハング状の凹部の深さが、1~4 μ mであることを特徴とする請求項1記載の半田付対応石英製部品。

【請求項 3】 前記オーバーハング状の凹部は、上記石英基材の断面において、15 μ mあたり、1~4個存在することを特徴とする請求項1記載の半田付対応石英製部品。

【請求項 4】 前記NiP下地膜が少なくとも1 μ m以上である事を特徴とする請求項1記載の半田付対応石英製部品。

【請求項 5】 前記AuまたはAuSn膜が50nm以上設けられた事を特徴とする請求項1記載の半田付対応石英製部品。

【請求項 6】 石英基材表面を物理的に粗化する第一の工程と物理的に粗化された石英基材表面を化学的にエッティングする第二の工程と石英部品表面にPd触媒核を付着させる第三の工程と石英部品を無電解Niメッキ浴中に浸漬してNiP膜を形成する第四の工程と

石英部品を無電解AuまたはAuSnメッキ浴に浸漬し、NiP上にAuまたはAuSnをメッキする第五の工程を含む事を特徴とする請求項1記載の半田付対応石英製部品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は半田付対応石英製部品に係わり、更に詳しくは石英基材に多数のオーバーハング状の凹部を設け、NiP下地膜、AuまたはAuSn膜を設けたことにより、他の部材に対する半田付け強度に優れる半田付対応石英製部品に関する。

【0002】

【従来の技術】

インターネットの普及により、音楽や動画像、コンピュータデータなどの大量の情報を高速に送受信する必要が出てきた。光ファイバーを用いたデータの送受信では転送速度が家庭用で100Mbps以上であり、一般家庭に普及している電話回線を用いたモデムやISDNに比べ、約3桁程度高速にデータを送受信できる。さらに、基幹系では10~40Gbpsに達している。また、近年、光多重通信という新しい技術が登場してさらなる高速化と大容量化が可能となっている。このような状況の中、光通信部品の需要はますます増加傾向にあり、そのコスト低減と信頼性向上が部品供給メーカーの課題となっている。

【0003】

光通信部品において、光ファイバーを接続する部品は、ZrO₂及びAl₂O₃の材料から構成されているものが既に市販されている。光ファイバーは石英とほぼ同等の組成を有するためZrO₂及びAl₂O₃の材料の線膨張係数は光ファイバーの線膨張係数に比べて一桁大きい。このため、温度が変化する環境でZrO₂及びAl₂O₃の材料で構成された部品を使用すると線膨張係数の差により部品内に固定された光ファイバーの光軸がずれる問題がある。一方、部品の線膨張係数を抑える事、さらに多芯の光ファイバーを精度高く保持固定する事などの点から石英部品の使用が注目を集めている。この石英部品は光学部品を搭載したモジュールの中でその中枢となるパーツであり、基幹系光通信関連部品と同程度の信頼性が求められている。

【0004】

これまで光学部品搭載モジュールを組む際、石英部品と基板を紫外線硬化型樹脂で固定していた。しかし、この方法では常温常湿下では大きな問題は発生しなかったが、高温高湿度の環境に長時間接すると石英部品が基板から浮き上がったり、場合によっては脱離する問題があった。従って、従来の接着方法では長期間の密着性、気密性を得る事は困難であった。そこで、紫外線硬化型樹脂で固定するのではなく、半田付けにより石英製部品を固定することが考えられる。石英部品を半田付けするためには、石英部品の外周を半田の濡れ性の高いAu或いはAuSnでメタライズする必要がある。メタライズの方法としては、真空蒸着やスパッタリ

ング等の物理蒸着法、及び無電解メッキによる湿式法がある。石英部品には円柱及び直方体のタイプがあり、量産性を考慮した場合、物理蒸着法で円柱及び直方体の石英部品の外周全域にわたってメタライズすることは困難である。従って、石英部品を全面浸漬する事が可能な無電解メッキによる湿式法が量産性の観点から圧倒的に優位である。

【0005】

従来の無電解メッキの手法として、下記特許文献1等に開示された手法がある。特許文献1には、石英ではないが磁気記録媒体用ガラス基板にNiPを無電解メッキする手法が開示されており、メッキ膜の密着性を向上させるために、ガラス基板に微細な凹部を設ける処理を施している。

【0006】

しかし、特許文献1に記載されている手法では、ガラス基板に対して磁気記録媒体が要求する強度として十分なメッキ膜を作製することはできるが、石英製部品として十分な強度が得られなかった。とくに、半田付け対応石英部品は、高温の半田によりメッキ膜が溶融することにより固着するため、それにより、石英とメッキ膜界面で剥離が生じる、半田食われという現象がおきる。よって、この半田食われを防止するために、石英基材とメッキ膜とは非常に強い接着性が必要とされ、さらにメッキ膜には十分な厚みが必要となる。また、半田付け対応石英部品は、上述の光信用部品として利用されることが多く、非常に高い耐久性も必要である。

【0007】

【特許文献1】

特開平11-203674号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明はかかる問題を解決するためになされたものであり、半田食われを起こさず、かつ半田付け後の耐久性に優れた半田付け対応石英製部品を提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、多数のオーバーハング状の凹部を設けた石英基体の表面にNiP下地膜を設け、さらにその上にAu又はAuSn膜を設けたことを特徴とする半田付対応石英製部品に関するものである。

【0010】

半田付け対応にするためには、石英部品の外周を半田の濡れ性の高いAu或いはAuSnでメタライズする必要がある。鏡面研磨された石英部品に対するAuの付着力は極めて弱いため、下地層にNiPをメッキする必要がある。石英は、非常に無電解メッキが困難な材質である。同じSiO₂を主成分とする磁気記録媒体用のガラス基板は表面に凹部を設けるのみで無電解メッキが可能となるが、石英では十分な強度の無電解メッキ膜が得られない。これは、石英がSiO₂成分のみの単結晶であるため、アモルファスである通常のナトリウムガラス、またはアモルファス部分を含んでいる結晶化ガラス等とは異なるためと考えられる。

【0011】

したがって、通常の石英表面処理では石英とNiPの密着力が得られず、NiPを0.5 μm以上メッキすると膜応力のためNiPが石英表面から剥離する。半田食われを防止するため、NiP層の厚さを1 μm以上にする必要がある。

【0012】

この問題を解決するため、発明者は、種々の石英表面処理を検討した。その結果、オーバーハング状の凹部を石英表面に設けることにより、半田付け対応部品として十分な強度と耐候性を得ることが可能となった。この理由は、強固なアンカー効果により十分な厚みのNiP膜を得る事ができ、そして半田付け時に高温の半田がNiP層を溶解する場合に、オーバーハング状の凹部の内部のNiPまでは溶解することが無いために、半田食われが生じないためである。オーバーハング状凹部の形状としては、深さが1~4 μmであることが好ましい。深さが1 μm未満の場合、NiP層の十分な接着強度が得られず、深さが4 μmを越えるとメッキ表面層の荒れが大きくなり好ましくない。また、オーバーハング状の形状は本発明の石英製半田付け対応部品のメタライズ部分の断面において、15 μmあたり、1~4個存在することが望ましい。1個未満ではNiP層の十分な接着強度が得られず、4個を

越えると効果が飽和する。

【0013】

以下に本発明の半田付け対応石英部品の製造方法を示す。先ず、石英部品表面を物理的に研磨し、石英部品表面を荒らす。次いで化学的エッティングによりさらに石英部品表面を粗化する。石英部品表面の物理的粗化はサンドblast或いは、#300～#1000の砥粒を用いる。この後、フッ酸、フッ化アンモニウム及び酸性フッ化アンモニウムに過酸化水素を混合したエッティング液に石英基体を浸漬し、化学的エッティングを行う。この工程により最終的な石英基体表面オーバーハング状の凹部を作製する事ができる。この工程により、オーバーハング状の凹部ができる要因は不明であるが、化学的エッティング剤として、フッ酸、フッ化アンモニウム及び酸性フッ化アンモニウムに加えて過酸化水素等の酸化剤が存在すると石英のオーバーハング型凹部が形成されやすいためと予想される。石英基体の表面にオーバーハング状の凹部が形成されない場合、NiPを1μm以上メッキすると膜応力のためNiPが石英部品表面から剥離する。この後、水酸化ナトリウムで石英部品表面を処理した後、陽イオン界面活性剤(例えば奥野製薬工業社製のOPC-370M或いは上村工業社製のCD202)で石英部品表面を処理し、Pd触媒溶液に石英部品を浸漬する。その後、無電解Niメッキ液に石英部品を浸漬して石英部品表面にNiPをメッキする。この後、置換型無電解Auメッキ浴に浸漬し、NiP表面にAuをメッキする。NiPの厚さは半田食われを防止するため1μm以上、Auの厚さは半だの濡れ性を考慮し、50nm以上必要である。またAuの替わりにAuSnを用いても良い。この後、最表面がメタライズされた基体上にNiP/Auでメタライズされた石英部品を載せ、半田付けで両者を固定する。

【0014】

半田付けで基体と接着する事で従来の樹脂接着に比べより強固に、また気密性高く石英部品を基体上に固定する事ができる。

【0015】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態及び実施例について具体的に説明する。

(実施例1)

外径2mm、長さ7mmの2芯円柱状石英部品表面を#800の砥粒で物理的に研磨した。その後、酸性フッ化アンモニウムを4wt.%、過酸化水素を11wt.%含むエッティング液中に石英部品を10分間常温で浸漬した。水洗後、石英部品を10規定の水酸化ナトリウム水溶液中に2分間常温で浸漬した。水洗後、奥野製薬工業社製の陽イオン界面活性剤OPC-370Mの75g/L水溶液中に石英部品を3分間常温で浸漬した。水洗後、シプレーファーイスト社の一液系キャタリスト9Fの塩酸水溶液中に石英部品を3分間常温で浸漬した。水洗後、シプレーファーイスト社のアクセラレーター-240の硫酸水溶液中に石英部品を3分間常温で浸漬した。水洗後、浴温85℃の日進化成の無電解Niメッキ液NP-700中に石英部品を10分間浸漬した。水洗後、浴温65℃の奥野製薬工業の置換型無電解Auメッキ液ムデンノーブルAU中に石英部品を5分間浸漬した。

【0016】

図1にNiP/Auでメタライズした石英部品表層付近の断面SEM像を示す。石英部品表面に形成されたオーバーハングの高さは2.3μmである事が分かる。NiP層の厚さは6~8μmである事が確認される。NiP層上のAu層の厚さは100nmである。このNiP/Auでメタライズした石英部品をScotchのメンディングテープ810を用いてピール試験を行ったが、膜剥離は生じなかった。

【0017】

次に、シリコンオプティカルベンチ（以下、Si-OB）表面にも同様にNiP、Auメッキを施した。SEM観察により、Si-OB表面粗さはPeak to Valleyで2.5μm、NiP層の厚さは3~4μm、Au層の厚さは100nmであることが確認された。

【0018】

上記Si-OBに石英部品を半田で固定した。この際半田食われは生じなかった。半田付けした接着強度を測定した結果、2kg以上の接着強度を示した。さらに半田付けした石英部品付きSi-OBを85℃, 90%RHの環境に2000時間及び+85/-40℃のヒートサイクル500回を行ったが、石英部品がSi-OB上から浮き上がったり脱離する事はなかった。

【0019】

(実施例2)

厚さ2mm、幅5mm、長さ10mmの12芯角柱状石英部品表面を#800の砥粒で物理的に研磨した。その後、酸性フッ化アンモニウムを4wt.%、過酸化水素を11wt.%含むエッティング液中に石英部品を10分間常温で浸漬した。水洗後、石英部品を10規定の水酸化ナトリウム水溶液中に2分間常温で浸漬した。水洗後、奥野製薬工業社製の陽イオン界面活性剤OPC-370Mの75g/L水溶液中に石英部品を3分間常温で浸漬した。水洗後、シプレーファーイスト社の一液系キャタリスト9Fの塩酸水溶液中に石英部品を3分間常温で浸漬した。水洗後、シプレーファーイスト社のアクセラレーター240の硫酸水溶液中に石英部品を3分間常温で浸漬した。水洗後、浴温85℃の日進化成の無電解Niメッキ液NP-700中に石英部品を5分間浸漬した。水洗後、浴温65℃の奥野製薬工業の置換型無電解Auメッキ液ムデンノーブルAU中に石英部品を5分間浸漬した。石英部品表層付近を断面SEMで観察した結果、石英部品表面に形成されたオーバーハングの高さは2.3μmである事、NiP層の厚さは3~4μmである事及びNiP層上のAu層の厚さが100nmである事が確認された。メタライズした石英部品をScotchのメンディングテープ810を用いてピール試験を行ったが、膜剥離は生じなかった。

【0020】

次に、Si-OB表面にも同様にNiP、Auメッキを施した。SEM観察により、Si-OB表面粗さはPeak to Valleyで2.5μm、NiP層の厚さは3~4μm、Au層の厚さは100nmであることが確認された。

【0021】

上記Si-OBに石英部品を半田で固定した。この際半田食われは生じなかった。半田付けした接着強度を測定した結果、2kg以上の接着強度を示した。さらに半田付けした石英部品付きSi-OBを85℃、90%RHの環境に2000時間及び+85/-40℃のヒートサイクル500回を行ったが、石英部品がSi-OB上から浮き上がったり脱離する事はなかった。

【0022】

(比較例1)

外径2mm、長さ7mmの2芯円柱状石英部品を200ml/Lのフッ酸水溶液中に2分間常温で浸漬した。水洗後、奥野製薬工業社製の陽イオン界面活性剤OPC-370Mの75g/

L水溶液中に石英部品を3分間常温で浸漬した。水洗後、シプレーファーイスト社の一液系キャタリスト9Fの塩酸水溶液中に石英部品を3分間常温で浸漬した。水洗後、シプレーファーイスト社のアクセラレーター240の硫酸水溶液中に石英部品を3分間常温で浸漬した。水洗後、浴温85℃の日進化成の無電解Niメッキ液NP-700中に石英部品を10分間浸漬した。水洗後、浴温65℃の奥野製薬工業の置換型無電解Auメッキ液ムデンノーブルAU中に石英部品を5分間浸漬した。NiP/Auでメタライズした石英部品をScotchのメンディングテープ810を用いてピール試験を行ったが、石英部品/NiP界面で膜剥離を生じた。この石英部品表層付近を断面SEMで観察した結果、石英部品表面にオーバーハング状の凹部は形成されておらず、石英部品の表面粗さはPeak to Valleyで $0.5\mu\text{m}$ である事、NiP層の厚さが6~8 μm 及びNiP層上のAu層の厚さが100nmである事が確認された。

【0023】

次に、Si-OB表面にも実施例1と同様にNiP、Auメッキを施した。SEM観察により、Si-OB表面粗さはPeak to Valleyで $2.5\mu\text{m}$ 、NiP層の厚さは3~4 μm 、Au層の厚さは100nmであることが確認された。

【0024】

上記Si-OBに石英部品を半田で固定した。半田付けした接着強度を測定した結果、接着強度は0.4kgであった。さらに半田付けした石英部品を85℃, 90%RHの環境に2000時間及び+85/-40℃のヒートサイクル500回を行ったが、試験後石英部品がSi-OB上から浮き上がっていた。

【0025】

(比較例2)

厚さ2mm、幅5mm、長さ10mmの12芯角柱状石英部品を200ml/Lのフッ酸水溶液中に2分間常温で浸漬した。水洗後、奥野製薬工業社製の陽イオン界面活性剤OPC-370Mの75g/L水溶液中に石英部品を3分間常温で浸漬した。水洗後、シプレーファーイスト社の一液系キャタリスト9Fの塩酸水溶液中に石英部品を3分間常温で浸漬した。水洗後、シプレーファーイスト社のアクセラレーター240の硫酸水溶液中に石英部品を3分間常温で浸漬した。

【0026】

水洗後、浴温85℃の日進化成の無電解Niメッキ液NP-700中に石英部品を5分間浸漬した。水洗後、浴温65℃の奥野製薬工業の置換型無電解Auメッキ液ムデンノーブルAU中に石英部品を5分間浸漬した。NiP/Auでメタライズした石英部品をSotchのメンディングテープ810を用いてピール試験を行ったが、石英部品/NiP界面で膜剥離を生じた。この石英部品表層付近を断面SEMで観察した結果、石英部品表面にオーバーハング状の凹部は形成されておらず、石英部品の表面粗さはPeak to Valleyで $0.5 \mu\text{m}$ である事、NiP層の厚さが $3\sim4 \mu\text{m}$ である事及びNiP層上のAu層の厚さが100nmである事が確認された。

【0027】

次に、Si-OB表面にも実施例1と同様にNiP、Auメッキを施した。SEM観察により、Si-OB表面粗さはPeak to Valleyで $2.5 \mu\text{m}$ 、NiP層の厚さは $3\sim4 \mu\text{m}$ 、Au層の厚さは100nmであることが確認された。

【0028】

上記Si-OBに石英部品を半田で固定した。半田付けした接着強度を測定した結果、接着強度は0.4kgであった。さらに半田付けした石英部品を85℃, 90%RHの環境に2000時間及び+85/-40℃のヒートサイクル500回を行ったが、試験後石英部品がSi-OB上から浮き上がっていた。

【0029】

(比較例3)

外径2mm、長さ7mmの2芯円柱状石英部品表面を#800の砥粒で物理的に研磨した。その後、酸性フッ化アンモニウムを4wt.%、過酸化水素を11wt.%含むエッティング液中に石英部品を10分間常温で浸漬した。水洗後、石英部品を10規定の水酸化ナトリウム水溶液中に2分間常温で浸漬した。水洗後、奥野製薬工業社製の陽イオン界面活性剤OPC-370Mの75g/L水溶液中に石英部品を3分間常温で浸漬した。水洗後、シプレーファーイスト社の一液系キャタリスト9Fの塩酸水溶液中に石英部品を3分間常温で浸漬した。水洗後、シプレーファーイスト社のアクセラレーター-240の硫酸水溶液中に石英部品を3分間常温で浸漬した。

【0030】

水洗後、浴温85℃の日進化成の無電解Niメッキ液NP-700中に石英部品を10分間

浸漬した。水洗後、浴温65℃の奥野製薬工業の置換型無電解Auメッキ液ムデンノーブルAU中に石英部品を5分間浸漬した。NiP/Auでメタライズした石英部品表層付近の断面SEMで観察した結果、石英部品表面に形成されたオーバーハングの高さは2.3μmである事、NiP層の厚さは6~8μmである事及びNiP層上のAu層の厚さは100nmである事が確認された。このNiP/Auでメタライズした石英部品をScotchのメンディングテープ810を用いてピール試験を行ったが、膜剥離は生じなかった。次に、紫外線硬化型接着剤で石英部品をSi基板上に接着し、接着強度を測定した結果、接着強度は0.7kgであった。さらに、紫外線硬化型接着剤でSi基板上に接着した石英部品を85℃, 90%RHの環境に2000時間及び+85/-40℃のヒートサイクル500回を行ったが、試験後石英部品がSi基板から浮き上がっていた。

【0031】

(比較例4)

厚さ2mm、幅5mm、長さ10mmの12芯角柱状石英部品表面を#800の砥粒で物理的に研磨した。その後、酸性フッ化アンモニウムを4wt.%、過酸化水素を11wt.%含むエッチング液中に石英部品を10分間常温で浸漬した。水洗後、石英部品を10規定の水酸化ナトリウム水溶液中に2分間常温で浸漬した。水洗後、奥野製薬工業社製の陽イオン界面活性剤OPC-370Mの75g/L水溶液中に石英部品を3分間常温で浸漬した。水洗後、シプレーファーイスト社の一液系キャタリスト9Fの塩酸水溶液中に石英部品を3分間常温で浸漬した。水洗後、シプレーファーイスト社のアクセラレーター240の硫酸水溶液中に石英部品を3分間常温で浸漬した。水洗後、浴温85℃の日進化成の無電解Niメッキ液NP-700中に石英部品を5分間浸漬した。水洗後、浴温65℃の奥野製薬工業の置換型無電解Auメッキ液ムデンノーブルAU中に石英部品を5分間浸漬した。石英部品表層付近を断面SEMで観察した結果、石英部品表面に形成されたオーバーハングの高さは2.3μmである事、NiP層の厚さは3~4μmである事及びNiP層上のAu層の厚さが100nmである事が確認された。このNiP/Auでメタライズした石英部品をScotchのメンディングテープ810を用いてピール試験を行ったが、膜剥離は生じなかった。次に、紫外線硬化型接着剤で石英部品をSi基板上に接着し、接着強度を測定した結果、接着強度は0.8kgであった。さらに、紫外線硬化型接着剤でSi基板上に接着した石英部品を85℃, 90%RHの環境に

2000時間及び+85/-40℃のヒートサイクル500回を行ったが、試験後石英部品がSi基板から浮き上がっていた。

【0032】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明ではフッ酸、フッ化アンモニウム或いは酸性フッ化アンモニウムに過酸化水素を添加したエッチング液を使用して石英部品表面を化学的にエッチングする事により、石英部品の表面に高さが1~4μmのオーバーハング状凹部を形成する事ができる。これにより、石英部品表面上に1μm以上のNiP層、50nm以上のAu層或いはAuSn層を順次設けられ、半田付けによりメタライズした基体上に石英部品を接着固定する事ができるため、石英部品と基体との接着強度を飛躍的に高める事ができる。

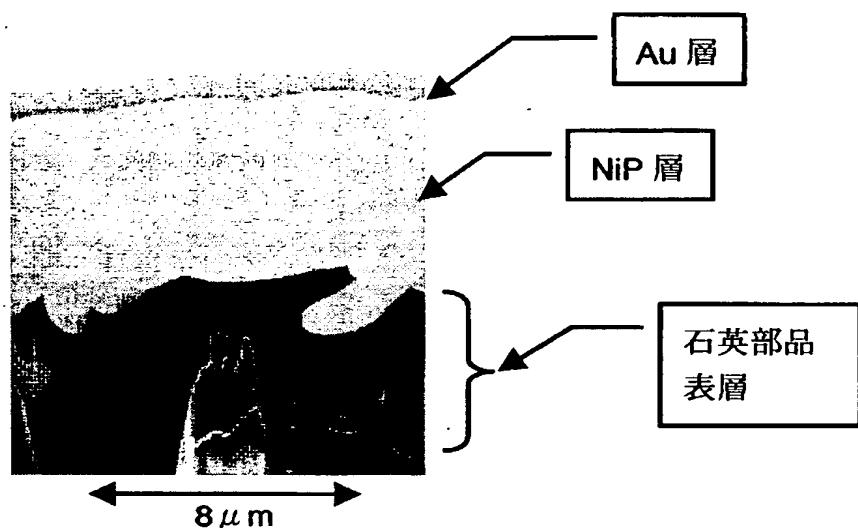
【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施例におけるNiP/Auでメタライズした石英部品表層付近の断面FIB-SIM像である。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 基体上の半田付対応石英製部品の接着強度を高める。

【解決手段】 本発明ではフッ酸、フッ化アンモニウム或いは酸性フッ化アンモニウムに過酸化水素を添加したエッティング液を使用して石英部品表面を化学的にエッティングする事により、石英部品の表面に高さが $1\sim4\mu\text{m}$ のオーバーハング状凹部を形成する事ができる。これにより、石英部品表面上に $1\mu\text{m}$ 以上のNiP層、 50nm 以上のAu層或いはAuSn層を順次設けられ、半田付けによりメタライズした基体上に石英部品を接着固定する事ができるため、石英部品と基体との接着強度を飛躍的に高める事ができる。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-298974
受付番号	50201538604
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成14年10月17日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年10月11日
-------	-------------

次頁無

特願 2002-298974

出願人履歴情報

識別番号 [000005810]

1. 変更年月日 2002年 6月10日
[変更理由] 住所変更
住 所 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号
氏 名 日立マクセル株式会社